UEBER DAS

ELECTROMOTORISCHE VERHALTEN

VON

AMALGAMEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

STEPHAN LINDECK

AUS ALSFELD.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1888.

Alle Rechte vorbehalten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Während die electrische Leitungsfähigkeit von Amalgamen Gegenstand wiederholter Untersuchung war, sind über ihr electromotorisches Verhalten in Electrolyten nur wenige und theilweise widersprechende Angaben vorhanden.

Meistens beschränkte man sich darauf, festzustellen, ob ein Metall durch Amalgamirung seine Stellung in der galvanischen Spannungsreihe für Zinksulfat oder verdünnte Schwefelsäure ändert.

Crova[1]), Gaugain[2]) und Hockin und Taylor[3]) machten Versuche mit Amalgamen, deren Gehalt an Metall in weiten Grenzen variirt wurde. Nach den Angaben der beiden letzten Beobachter, welche vorzugsweise geringhaltige Amalgame von Zink und Cadmium untersuchten, genügt eine Spur eines dieser Metalle dazu, das electromotorische Verhalten von Quecksilber ausserordentlich zu beeinflussen. Ein Amalgam von 1 Theil Zink auf 23,6 Millionen Theile Quecksilber soll in Zinksulfat noch um 0,01 Volt, ein Amalgam von 1 Theil Cadmium und 5,7 Millionen Theilen Quecksilber um 0,09 Volt positiver sein, als reines Quecksilber.

Ich hielt es für wünschenswerth, diese Versuche zu wiederholen und auf andere Metalle auszudehnen. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. Kundt, der mich bei dieser Arbeit durch Rath und That aufs freundlichste unterstützte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

---

1) Crova, Ann. de chim. et de phys. (3) **69.** p. 458. 1863.
2) Gaugain. Compt. rend. **42.** p. 430. 1856.
3) Hockin u. Taylor, Journ. Soc. Tel. Eng. **8.** p. 282. 1879.

Apparate und Versuchsanordnung.

Zur Messung von electromotorischen Kräften bediente ich mich des Capillarelectrometers von Lippmann.[1]) Da die Brauchbarkeit dieses Instruments zu verschiedenen Malen in Zweifel gezogen worden ist, möchte ich meine Erfahrungen mit demselben hier mittheilen.

Die Röhre, welche an dem einen Ende in eine Capillare ausgezogen werden soll, muss sorgfältig mit Kalilauge, Säuren und zuletzt mit destillirtem Wasser gereinigt und dann gut getrocknet sein. Das Ausziehen der Capillaren bis zu genügender Feinheit lässt sich nach einiger Uebung mit Hülfe eines stark federnden Eisenblechs leicht auf folgende Weise ausführen. Das Ende der Röhre wird am Gebläse conisch ausgezogen und in die Spitze ein Platindraht eingeschmolzen, welcher mit der stark gespannten Feder verbunden wird. Man erhitzt nun mit einer kleinen Leuchtflamme die Röhre nahe bei der Spitze bis zum Weichwerden des Glases und lässt dann plötzlich die Feder losschnellen.

Die engen Gummischläuche, die Lippmann an seinem Electrometer verwendet, ersetzte ich, da sie bei längerem Gebrauche leicht undicht werden, bis auf kurze Verbindungsstücke durch Glasröhren von ca. 1 mm lichter Weite; hierdurch verringert man auch mit Vortheil das zu comprimirende Luftvolumen. Anstatt des weiten Kautschukschlauchs, in welchem Lippmann durch eine Schraubenvorrichtung die Luft comprimirt, benutzte ich einen birnförmigen Gummiballon, der sich an dem schmalen Ende so weit verengte, dass er mit den Glasröhren dicht verbunden werden konnte. Da ich fand, dass der Ballon bei längerem Gebrauch für Luft leicht undicht wurde, füllte ich ihn mit Quecksilber. Bei der Compression stieg das Quecksilber in ein kurzes, 2 cm weites Gefäss, welches durch die erwähnten engen Röhren mit dem Manometer und dem oberen Theil des Electrometerrohrs in Verbindung stand. Es dürfte rathsam sein, an dem zum Manometer führenden Rohre mit Hülfe eines gut schliessenden Hahnes eine Communication mit der

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) **5**. p. 494. 1875.

äusseren Luft herzustellen, um den Druck im Inneren bequem reguliren zu können. — Für das schnelle und sichere Functioniren des Apparats ist erforderlich, dass das Quecksilber in der Capillaren möglichst rein ist, und der Quecksilbermeniscus in der Nullstellung, d. h. in der Stellung, wenn das Instrument in sich geschlossen ist, nicht weit vom unteren Ende der Capillaren absteht. Wenn die Capillarspitze nicht länger als 10 mm ist, verlaufen die Bewegungen des Quecksilberfadens nach Lippmann[1]) momentan; bei meinem Instrument war die Spitze etwas länger, und die Einstellungen des Meniscus erforderten eine gewisse, allerdings sehr kurze Zeit. Dafür war aber das Electrometer trotz der geringeren Höhe der getragenen Quecksilbersäule (640 mm) fast ebenso empfindlich, wie das von Lippmann (750 mm): 0,0002 Volt wurden noch deutlich angezeigt. Für die Messung von ganz kleinen Potentialdifferenzen dürfte sich also eine etwas längere, mehr cylindrische, für grössere Spannungen dagegen eine kurze, conische Spitze empfehlen.

Die zweite Quecksilberelectrode, welche wie bei Lippmann sich in einem Reagensglas befand, war bei meinen Versuchen stets zur Erde abgeleitet. Eine Aenderung der Potentialdifferenz an dieser Electrode infolge von Erschütterungen oder anderen Ursachen war somit ausgeschlossen.

Das Electrometer gab stets gleich zuverlässige Angaben; es war nicht nöthig, den Quecksilbermeniscus vor einer Messung durch Druck in der Capillaren zu bewegen. Nur einige Male bemerkte ich, dass die Einstellungen träger erfolgten; ich liess dann bei erhöhtem Druck Quecksilber ausfliessen und bewegte durch schnell wiederholtes Einschalten einer electromotorischen Kraft bis zu 1 Volt und Verbinden der Electroden untereinander den Meniscus mehrere Male rasch auf und ab. Natürlich muss man sich hüten, die capillare Electrode je zur Anode zu machen, da selbst bei ganz geringen Potentialdifferenzen eine Sauerstoffabscheidung und Oxydation des Quecksilbers eintritt, wodurch das Instrument leicht unbrauchbar werden kann. Durch Anwendung eines

1) Lippmann, Beibl. 4. p. 480. 1880.

hohen Druckes und Einschalten einer electromotorischen Kraft in der eben beschriebenen Weise lässt sich jedoch auch dann das oxydirte Quecksilber meistens herausdrücken.

Die Aichung des Electrometers fand in folgender Weise statt: Zunächst wurden beide Pole des Instruments mit Hülfe einer Wippe untereinander verbunden, das Mikroskop auf den Meniscus eingestellt und das Manometer abgelesen. Das Quecksilber wird nämlich in beiden Schenkeln des Manometers im Allgemeinen auch bei dieser Nullstellung des Meniscus nicht gleich hoch stehen, da letztere mit der Temperatur etwas variirt; um den Faden an die gewünschte Stelle der Capillaren zu bringen, muss man also einen geringen Ueberdruck oder Unterdruck anwenden.

Das zur Aichung dienende Element war durch 8—11000 Ohm geschlossen, und die verschiedenen electromotorischen Kräfte wurden durch Abzweigen von dem eingeschalteten Widerstand erhalten. Der dem Zinkpol näher liegende Abzweigungspunkt wurde durch Umlegen der Wippe mit der capillaren Quecksilberelectrode und der andere mit der zweiten Polklemme des Electrometers, also mit der Erde verbunden. Nun wurde durch erhöhten Druck der Meniscus wieder in die Nullstellung gebracht und der zugehörige Manometerstand abgelesen. Aus der letzten und der in der Nullstellung gemachten Ablesung ergibt sich der Compensationsdruck.

Bei der Aichung wurden die Compensationsdrucke nicht für stets zunehmende oder abnehmende Potentialdifferenzen bestimmt, sondern bald für eine grössere, bald für eine kleinere; kam ich nach mehreren Versuchen auf dieselbe Potentialdifferenz zurück, so unterschieden sich die zugehörigen Drucke nur um Bruchtheile eines Millimeters.

Die Curve, die ich erhielt, indem ich die Potentialdifferenzen als Abscissen, die Drucke als Ordinaten auftrug, verläuft ganz ebenso, wie die von Lippmann; beide ergeben, in grösserem Maassstab gezeichnet, das Resultat, dass auch für kleinere Potentialdifferenzen die Proportionalität derselben mit den Compensationsdrucken nur eine angenäherte ist.

Die Beobachtungen von Grätz[1]), dass die Verschiebung des Meniscus, also auch der Compensationsdruck für eine bestimmte electrische Differenz verschieden und davon abhängig sein könne, ob vorher schon ein grosser oder ein kleiner Ausschlag erfolgt war, fand ich in keinem Fall bestätigt.

Um meine Beobachtungen mit denen Lippmann's vergleichen zu können, machte ich erst einige sehr gut übereinstimmende Aichungen mit einem Daniell'schen Element $Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$. (Das Zinksulfat war, wie auch stets in der Folge, mit Goldorange auf das Fehlen von freier Säure untersucht.) Zwei Aichungen, zwischen welchen ein Zeitraum von einem Monat lag, stimmten bis auf einige Tausendstel der electromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elements überein.

Die folgende Tabelle ermöglicht eine Vergleichung der Angaben Lippmann's und der meinigen. Es bedeuten E electromotorische Kräfte in Daniell, p_1 die von Lippmann direct beobachteten, p_2 die zu den E gehörigen, aus meiner Curve entnommenen Druckhöhen in mm Quecksilber; p_2' sind die auf mein Instrument umgerechneten Compensationsdrucke Lippmann's; sie wurden aus den p_1 erhalten durch Multiplikation derselben mit 0,8533, dem Verhältnis der getragenen Quecksilbersäulen (640 und 750 mm).

E	p_1	p_2	p_2'	E	p_1	p_2	p_2'
0,016	15	12,0	12,8	0,197	148	130,5	126,3
0,024	21,5	18,2	18,3	0,269	188,5	164,5	160,8
0,040	40*	30,3	34,1	0,364	235	202,2	200,5
0,109	89	77,9	75,9	0,450	270,5	232,0	230,8
0,140	111	98,5	94,7	0,500	288	246,0	245,8
0,170	131	117,0	111,8				

Der mit * bezeichnete Werth von Lippmann dürfte nicht richtig sein; ich habe seine Beobachtungen in Coordinatenpapier in grösserem Maassstab eingezeichnet und gefunden, dass gerade dieser Werth aus der Curve, die alle anderen Punkte verbindet, bedeutend herausfällt. Rechne ich

1) Grätz, Ueber die Bewegungserscheinungen an capillaren Quecksilberelectroden. Diss. Breslau 1879.

den Werth, welchen diese Curve für die Abscisse 0,040 Daniell liefert, nämlich 35,2 mm, auf die Druckhöhe von 640 mm Quecksilber um, so erhalte ich $p_2' = 30{,}0$ mm, ein Druck, der mit $p_2 = 30{,}3$ sehr gut übereinstimmt. Die grösste Differenz von 5,2 mm würde etwa 0,01 Daniell entsprechen. Die Art der Abweichungen lässt darauf schliessen, dass die electromotorische Kraft der benutzten Daniells nicht ganz dieselbe war; im Uebrigen kann die Uebereinstimmung beider Reihen als befriedigend angesehen werden.

Die definitive Aichung, auf welche alle späteren Versuche bezogen sind, machte ich in der oben beschriebenen Weise mit einem Calomelelement, dessen electromotorische Kraft ich nach Czapski[1]) = 1,089 Volt setzte. Zur Controle fertigte ich zwei solcher Elemente zu gleicher Zeit an. Nur das eine derselben wurde zum Aichen benutzt; nach jeder Aichung wurde die Differenz der electromotorischen Kräfte beider Elemente direct mit Hülfe des Electrometers bestimmt, indem man die Elemente gegeneinander schaltete; auch sonst wurden beide Elemente häufig in dieser Weise verglichen. Die grösste beobachtete Differenz entsprach etwa 0,0003 Volt.

Die Elemente waren erschütterungsfrei aufgestellt; vor Luftzutritt wurden sie durch eine auf die Chlorzinklösung gegossene Paraffinschicht geschützt. Die Lösung, deren Gehalt an Salz 8 Proc. betrug, wurde auf folgende Weise klar dargestellt: Eine Portion des käuflichen Salzes wurde in Wasser gelöst und die Lösung so lange mit Salzsäure versetzt, bis das Vorhandensein von freier Säure durch Goldorange eben angezeigt wurde; eine andere Portion von Salzlösung versetzte man nur mit so viel Säure, dass die Lösung gerade noch alkalisch reagirte. Durch Zusammengiessen beider Lösungen erhielt man dann eine vollständig klare und säurefreie Flüssigkeit.

Die electromotorische Kraft der beiden Elemente änderte sich innerhalb dreier Monate nicht merklich; dies wird durch die gute Uebereinstimmung zweier Aichungen

1) Czapski, Wied. Ann. 21. p. 220. 1884.

bewiesen. Die grösste Differenz correspondirender Drucke betrug 2,5 mm.

Die durch die Aichungen ermittelten Zahlen anzugeben, dürfte wenig Zweck haben. Auch nach meinen Versuchen erreicht der Compensationsdruck mit wachsender Potentialdifferenz ein Maximum und nimmt dann wieder ab.

Durch Vorversuche hatte ich gefunden, dass eine Bestimmung der Potentialdifferenz reines Hg | Electrolyt | Amalgam aus dem Grunde nicht vortheilhaft ist, weil die electrische Differenz einer Quecksilberoberfläche gegen Electrolyte durch Erschütterungen stark beeinflusst wird. Ich zog deshalb vor, die Potentialdifferenz amalg. Zink | Electrolyt | Amalgam zu messen.

Zu diesem Zwecke benutzte ich folgenden zur Untersuchung flüssiger Amalgame geeigneten Apparat (Fig. 1). Zwei cylindrische Glasgefässe von 3, resp. 4 cm Durchmesser und 10 cm Höhe, *a* und *b*, sind in der Nähe des Bodens durch eine Glasröhre verbunden, die in der Mitte mit einem Glashahn *c* versehen ist; *b* hat seitlich noch einen Abflusshahn *d*. Mittelst eines Korks mit weiter Bohrung kann in *b* eine beiderseits offene Glasröhre *f* von 2 cm Durchmesser so eingesetzt werden, dass sie nicht ganz bis zum Boden des Gefässes reicht. Ihr unteres Ende wird durch ein kreisförmiges Stück Baumwollstoff, welches durch einen über *f* geschobenen Ebonitring *g* festgehalten wird, quecksilberdicht abgeschlossen. In diese Röhre *f* werden die zu untersuchenden Amalgame oder reines Quecksilber gebracht, sodass sie den unteren Theil in einer Länge von ca. 3 cm erfüllen. Oben ist *f* durch einen Kork verschlossen, der zwei Bohrungen enthält für einen in Glas eingeschmolzenen Platindraht *e* und einen Heber mit capillaren Schenkeln. Der Platindraht, der die Zuleitung für das Amalgam in *f* bildete, trat nicht am unteren Ende der Röhre, in die er eingeschmolzen war, sondern seitlich ca. 2 mm frei hervor, um zu verhüten, dass er mit der vom Electrolyten benetzten Scheibe aus Baumwollstoff in Berührung kam. Die in allen meinen Versuchen benutzte Flüssigkeit, säurefreies concentrirtes Zinksulfat, erfüllte den Theil der Röhre *f* über dem Amalgam, den Heber

und das Gefäss *a*, in welches ein amalgamirter Stab aus reinstem käuflichem Zink tauchte. Der Hahn *c* verhinderte ein Ueberfliessen nach dem weiteren Gefässe. Bei dieser Anordnung mass ich also die Potentialdifferenz Zn | $ZnSO_4$ | Hg, resp. Amalgam für die obere Contactfläche. Drehte ich den Hahn *c* auf, wenn *d* geschlossen war, so strömte Zinksulfatlösung in das Gefäss *b* und benetzte den Baumwollstoff. Nachdem der Heber aus dem Apparat herausgenommen war, konnte ich dieselbe electrische Differenz für die untere Contactfläche finden. Will man nochmals den ersten Werth messen, so dreht man *c* zu, lässt das Zinksulfat aus *d* ausfliessen, sodass das untere Ende von *f* ausser Contact mit der Flüssigkeit kommt, füllt in *a* Zinksulfat auf und setzt den Heber wieder ein, Operationen, welche sich rasch ausführen lassen. Ich werde die in beiden Fällen ermittelten electromotorischen Kräfte in der Folge durch die Zusätze „oben" und „unten" unterscheiden.

Zinksulfatlösung wurde deshalb als Electrolyt für alle Versuche verwandt, weil chemische Umsetzungen des Amalgams mit der Lösung dann nicht zu befürchten waren.

Die ungefähre Grösse einer zu messenden Potentialdifferenz wurde immer erst durch eine vorläufige Beobachtung bestimmt. Betrug sie bis zu 0,5 Volt ungefähr, so wurde der Compensationsdruck in der bei der Calibrirung beschriebenen Weise gemessen und der zugehörige Werth der electromotorischen Kraft aus der Calibrationscurve entnommen. Grössere Potentialdifferenzen wurden, da das Instrument für diese nicht mehr so empfindlich ist wie für kleine, auf indirecte Art ermittelt. Es wurde nämlich in diesem Falle der zu untersuchenden Combination ein Calomelelement entgegengeschaltet und im übrigen wie vorher verfahren. Bestimmt wurde also die Differenz der electromotorischen Kräfte eines Calomelelements (1,089 Volt) und der untersuchten Combination. Auf das Electrometer wirkte auf diese Weise bei einer Messung nie eine grössere Potentialdifferenz als ca. 0,5 Volt. Bei den Versuchen mit Bleiamalgamen schaltete ich ein anderes Element entgegen, nämlich amalg. Zn | $ZnSO_4$ | amalg. Pb, dessen electromotorische Kraft fast genau

0,5 Volt beträgt; zwei dieser Elemente, die ich zu gleicher Zeit anfertigte, zeigten fast keine Differenz und änderten sich in einigen Tagen um $^1/_2$ Proc. Ich konnte so die electromotorischen Kräfte immer im empfindlichsten Intervall des Electrometers von 0 bis 0,25 Volt messen.

Herstellung des reinen Quecksilbers und der Amalgame.

Da die geringsten Mengen der electropositiven Metalle das electromotorische Verhalten von reinem Quecksilber bedeutend verändern, so musste das zur Amalgambereitung benutzte sorgfältig gereinigt werden. Die Reinigung geschah durch Behandeln mit Säure oder durch zweimalige Destillation im Vacuum.

Trockenes Quecksilber wurde nach der ersten Methode mit concentrirter reiner Schwefelsäure, der einige Tropfen reiner Salpetersäure beigegeben waren, mehrere Stunden in einem Heizkasten auf ca. 70° erwärmt, dann, nachdem es mit destillirtem Wasser wiederholt geschüttelt war, mit Filtrirpapier getrocknet, filtrirt und im Exsiccator vollkommen von Feuchtigkeit befreit. Wenn auch ein Verlust von Quecksilber auf diese Weise nicht zu verhüten ist, so besteht der Vortheil der Methode darin, dass man grössere Mengen Quecksilber in kürzerer Zeit reinigen kann, wenn die Verunreinigungen nicht in zu grosser Menge vorhanden sind; selbst Blei lässt sich so leicht vom Quecksilber trennen.

Die doppelte Destillation führte ich in folgendem Apparate aus. Zwei kugelförmige Glasgefässe I und II, stehen durch eine gegen die Horizontale geneigte Röhre in Verbindung, die eine Abzweigung zur Luftpumpe hat. In diese Röhre ist an der Stelle, wo sie in II mündet, ein enges Röhrchen eingesetzt, das nahe bis zum Boden von II reicht. Beide Gefässe ruhen in Sandbädern, welche durch untergestellte Brenner erwärmt werden können. Die Kugel I ist ferner mit einem kleinen Glasgefäss verbunden, welches durch einen unter Quecksilber befindlichen Kautschukpfropfen luftdicht abgeschlossen ist. Durch Lockern des Pfropfens kann man nach I Quecksilber fliessen lassen, ohne dass Luft in den Apparat eindringt. Die Kugel II steht mit einem Baro-

meterrohr in Verbindung, welches in ein kleines Gefäss mit reinem Quecksilber taucht. Sobald der Apparat ausgepumpt wird, steigt das reine Quecksilber im Barometerrohr auf Barometerhöhe. Man füllt nun in der eben beschriebenen Weise I mit Quecksilber; von hier aus destillirt es nach II und von II in das Barometerrohr, das so eng ist, dass etwa vorhandene Luft durch die abfliessenden Quecksilbertröpfchen mit entfernt wird. Ein Zurückdestilliren von II nach I ist dadurch vermieden, dass das in II eingeschmolzene Röhrchen bis nahe zum Boden des Gefässes führt und also bald in Quecksilber eintaucht.

Das auf die erste Weise gereinigte Quecksilber verhielt sich electromotorisch genau wie das zweimal destillirte. Nach Michaelis[1]) ist auch die electrische Leitungsfähigkeit die gleiche.

Es lag in meiner Absicht, fast ausschliesslich sehr geringhaltige Amalgame zu untersuchen.

Ich stellte mir bei den Versuchsreihen mit verschiedenen Metallen zunächst flüssige Amalgame von 0,1 bis ca. 2 Proc. Gehalt an Metall auf folgende Arten her.

Zinkamalgam. Selbst das reinste käufliche Zink hinterliess beim Auflösen in Quecksilber Rückstände; ich electrolysirte daher Zinksulfatlösung zwischen Zink als Anode und Quecksilber als Kathode. Beide Electroden waren vorher gewogen worden. Nachdem die Electrolyse unterbrochen war, wurde das gebildete Amalgam von der Flüssigkeit getrennt, mit destillirtem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet; darauf wurde es gewogen. Zur Controle wurde auch der Zinkstab mit Filtrirpapier getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Die Gewichtsabnahme der Anode war gewöhnlich etwas grösser als die Zunahme der Kathode, weil der Stab immer noch Verunreinigungen enthielt. Die Differenzen betrugen ca. 1 Proc. Bei der Berechnung des Gehaltes der Amalgame legte ich die Gewichtszunahme der Kathode zu Grunde.

---

1) C. Michaelis, Ueber die electrische Leitungsfähigkeit von verunreinigtem Quecksilber etc. Diss. Berlin 1883.

Cadmiumamalgam. Cadmiumblech, das sich bei der Analyse als sehr rein ergeben hatte, wurde in Quecksilber gelöst.

Zinnamalgam. Auch käufliches Zinn löste sich nicht ohne Rückstand in Quecksilber auf; es wurde deshalb Zinn aus säurefreier Zinnchlorürlösung auf Platin niedergeschlagen, während reiner Graphit als Anode diente. Das electrolytische Zinn wurde dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und in gewogenen Mengen in Quecksilber gelöst.

Bleiamalgam. Dieses Amalgam wurde ganz analog dem Zinkamalgam durch Zersetzen von essigsaurem Blei zwischen Blei und Quecksilber erhalten.

Silberamalgam. Zuerst suchte ich, reines Silber in Quecksilber aufzulösen. Ich fand jedoch, dass selbst ganz dünnes Blech nach mehreren Tagen noch nicht gelöst war. Durch Electrolyse von Silbernitratlösung konnte ich das Amalgam auch nicht darstellen, da Quecksilber das Silber aus der Lösung ausfällt. Ich musste daher folgenden Weg einschlagen. Eine gewogene Quecksilbermenge wurde mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt in einer zugeschmolzenen Glasröhre lange geschüttelt, um eine möglichst vollständige Umsetzung von Silber und Quecksilber herbeizuführen. Zur Lösung waren einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt, welche die Bildung eines basischen Quecksilbersalzes verhindern sollten. Der Bildung desselben muss deshalb vorgebeugt werden, weil es vom Amalgam schwer vollkommen zu trennen ist und dasselbe noch electronegativer macht als reines Quecksilber. Die Versuche mit Silberamalgam werden zeigen, dass es gerade bei diesen auf eine sehr genaue Kenntniss des Procentgehaltes an Metall nicht ankam.

Die geringhaltigen Amalgame wurden in allen Fällen durch Verdünnen solcher von bekanntem Gehalt mit gewogenen Quecksilbermengen erhalten.

Versuche.

Bei der Beschreibung des Apparates, in welchem ich die flüssigen Amalgame untersuchte, erwähnte ich schon, dass die electromotorischen Kräfte der Combination amalg. Zn | $ZnSO_4$ | Amalgam ermittelt wurden. Es lag nahe, auch die beiden Grenzfälle zu untersuchen, wenn nämlich der Procentgehalt des untersuchten Amalgams an Metall 0 oder 100 beträgt, mit anderen Worten, die electromotorischen Kräfte der Elemente Zn $ZnSO_4$ | Hg und Zn | $ZnSO_4$ | Metall zu ermitteln; ferner wurden noch die Potentialdifferenzen Zn | $ZnSO_4$ | amalg. Metall gemessen.

Die electromotorische Kraft des Elementes Zn $ZnSO_4$ | Hg ergab sich aus zahlreichen Messungen zu 1,332 Volt. Die Reinheit des zu Amalgamen verwandten Quecksilbers konnte ich dadurch controliren, dass die Abweichungen von diesem Werthe höchstens 0,01 Volt betragen durften. Jede Portion frisch gereinigten Quecksilbers wurde auf diese Weise geprüft. In den wenigsten Fällen jedoch wurde eine so grosse Abweichung von dem obigen Werthe erreicht; die Differenz in den einzelnen Fällen ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass bei der Messung die Quecksilberoberfläche einen definitiven Werth der Potentialdifferenz gegen $ZnSO_4$ noch nicht angenommen hatte. Die Werthe „oben“ und „unten“ waren bei diesen Versuchen mit reinem Quecksilber nur dann wenigstens sehr nahe dieselben, wenn die Stoffscheiben gehörig mit Zinksulfatlösung durchfeuchtet waren. Aber auch dann war der „untere“ Werth zuerst um 0,1 bis 0,2 Volt kleiner als der „obere“ und erreichte denselben erst in einigen Minuten; dies beobachtete ich nur bei reinem Quecksilber und Amalgamen, die sich fast ebenso verhalten wie reines Quecksilber. Da jedenfalls die Schnelligkeit der Benetzung der unteren Contactfläche durch die Stoffscheibe hindurch hierbei eine Rolle spielt, hatte ich die Scheiben vor dem Gebrauche in Zinksulfatlösung liegen und verwandte sie feucht.

Die Untersuchung der Amalgame von relativ grösserem Procentgehalt an Metall war nicht mit Schwierigkeiten ver-

knüpft, weil die Potentialdifferenzen, wie an einzelnen Beispielen sich zeigen wird, auf längere Zeit constant blieben. Dies war nicht mehr der Fall, sobald man es mit ganz geringhaltigen Amalgamen zu thun hatte. Man musste bei letzteren möglichst rasch arbeiten, um eine Veränderung an der Luft vor der Messung zu vermeiden, und andererseits war das zur Verdünnung benutzte reine Quecksilber gleichmässig zu vertheilen. Ob die gleichmässige Vertheilung erreicht war, konnte man dadurch controliren, dass in diesem Falle die Werthe der Potentialdifferenzen oben und unten nahezu übereinstimmten.

Wenn ich ein Amalgam zur Bereitung anderer benutzte, überzeugte ich mich häufig davon, dass das Ausgangsamalgam seine electrische Differenz gegen Zinksulfatlösung nicht geändert hatte.

Während bei Amalgamen mit hohem Gehalte an Metall Schichten mit verschiedenem specifischen Gewicht sich manchmal abzusetzen scheinen, ist dies bei den untersuchten Amalgamen nicht der Fall.

In den folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen in der ersten Spalte die Procentgehalte an Metall im Amalgam. E_o und E_u sind die correspondirenden Potentialdifferenzen des Elementes amalg Zn | $ZnSO_4$ | Amalgam in Volts für oben und unten; sie sind meist nur auf zwei Decimalen genau angegeben, da sie sich doch bei ganz geringhaltigen Amalgamen sehr rasch änderten. Bei letzteren sind deshalb die angegebenen Werthe Mittelwerthe aus einer grossen Anzahl von Versuchen.

Wenn man die Procentgehalte der Amalgame an Metall als Abscissen und die correspondirenden Potentialdifferenzen (E_o) als Ordinaten aufträgt, erhält man die Curven von Fig. 2.

Zinkamalgame.

Procentgehalt	E_o	E_u	Procentgehalt	E_o	E_u
1,860	0,003	0,003	0,0010 [1]	0,11	0,10
0,467	0,020	0,024	$0,0_338$	0,13	0,14
0,064	0,046	0,048	$0,0_327$	0,14	0,14
0,028	0,056	0,057	$0,0_320$	0,15	0,16
0,0014	0,096	0,100	$0,0_315$	0,16	0,17

1) Wurde mit denselben Resultaten wiederholt, nachdem das zur Verdünnung auf diesen Gehalt benutzte Amalgam 1, resp. 2 Tage gestanden hatte.

Selbst noch kleinere Spuren von Zink als die hier angegebenen waren im Stande, das electromotorische Verhalten von Quecksilber zu beeinflussen; jedoch waren die Werthe oben und unten zu verschieden und inconstant, um hier angeführt zu werden. Bei einem Versuche mit 1 Theil Zink auf 4 Millionen Theile Quecksilber war oben noch ein beträchtlicher Unterschied gegen reines Quecksilber vorhanden, während der untere Werth sich nicht mehr von dem bei reinem Quecksilber erhaltenen merklich unterschied.

Es kann hier eine ungleichmässige Vertheilung dieser Spuren in der Quecksilbermenge stattfinden oder ein Einfluss der Stoffscheibe, der die Erkennung der Verunreinigung verhindert.

Cadmiumamalgame.

Procentgehalt	E_o	E_u	Procentgehalt	E_o	E_u
100	0,292 [1]		$0,0_324$	0,46	0,47
„	0,289 [2]		$0,0_314$	0,53	0,60
0,05	0,41	0,40	$0,0_46$	0,81 [4]	ca. 1,0 [4]
0,005	0,44 [3]	0,44 [3]	$0,0_43$	1,23 [5]	1,23 [5]
$0,0_35$	0,45	0,46			

Eine amalgamirte Cadmiumstange lieferte ebenso wie ein amalgamirtes Cadmiumblech den Werth 0,318 Volt.

1) Cd-Blech. 2) Cd-Stange. 3) 0,41, resp. 0,42 nach 14^h. 4) nach 12^h wie reines Hg. 5) steigt rasch.

Dass auch bei längerem Stehen von Amalgamen mit relativ grösserem Procentgehalt keine Schichtungen eintreten, beweist folgender Versuch. Eine Glasröhre, welche am Boden eine verschliessbare Oeffnung hatte, wurde mit einem der reicheren Cadmiumamalgame gefüllt, von dem eine Portion sofort nach der Herstellung gemessen worden war. Nach

1, 3 und 4 Stunden wurden aus der Röhre unten Proben entnommen und wieder die Potentialdifferenz des Elements $Zn \mid ZnSO_4 \mid$ Amalgam gemessen. Die grösste Differenz der Compensationsdrucke bei den vier Beobachtungen betrug 5 mm Quecksilber.

Zinnamalgame.

Procentgehalt	E_o	E_u	Procentgehalt	E_o	E_u
100		0,520 1)	$0,0_341$	0,61	0,60
„		0,527	$0,0_331$	0,64	0,61
0,163	0,51	0,49	$0,0_323$	0,65	0,65
0,0248	0,52	0,50	$0,0_319$	0,69	0,67
$0,0_293$	0,52	0,51	$0,0_312$	0,71	0,74
$0,0_218$	0,55	0,55	$0,0_310$	0,75	0,74
$0,0_2107$	0,56	0,55	$0,0_47$	0,78	0,92
$0,0_361$	0,57	0,57			

1) Verschiedene Stangen von Sn; amalg. Sn ergab 0,507 Volt.

Die Potentialdifferenzen dieser Amalgame waren nicht so constant, wie die des vorhergehenden Metalls. Es wurden deshalb bei jedem Amalgam zwei Portionen unabhängig von einander dargestellt und an jeder Portion eine Anzahl Messungen vorgenommen, welche meistens gut miteinander übereinstimmten.

Da mir aufgefallen war, dass Zinn durch Amalgamirung etwas electropositiver wird, so stellte ich reines und amalgamirtes Zinn einander in Zinksulfatlösung direct gegenüber und beobachtete sofort nach dem Eintauchen. Bei Versuchen mit verschiedenen Stangen Zinn (als chemisch rein bezogen) erhielt ich das Resultat, dass im ersten Moment amalgamirtes Zinn electronegativer ist als reines Zinn. Bald kommt jedoch das Electrometer in die Nullstellung zurück und gibt dann den entgegengesetzten Ausschlag; ich werde hierauf noch zurückkommen.

Bleiamalgame.

Procentgehalt	E_o	E_u	Procentgehalt	E_o	E_u
100		0,492			
0,112	0,52	0,53	$0,0_326$	0,63	0,65
0,012	0,56	0,57	$0,0_313$	0,67	—

Amalgamirtes Blei ergab, wie oben schon erwähnt, 0,500 Volt. Bei Amalgamen mit geringerem Procentgehalt

als $0{,}0_3 1$ waren scharfe Messungen nicht mehr möglich wegen der Inconstanz der Potentialdifferenzen.

Silberamalgame.

Procentgehalt	E_o	E_u
100	1,236[1])	
"	1,180[2])	
ca. 2	1,32[3])	1,29[3])
0,57	1,33	

1) Mittel aus Versuchen mit sechs Stücken dünnen Blechs. 2) Dickes Blech. 3) Unten sehr inconstant, erst kleiner; oben sofort dieser Werth.

Bei Anwendung eines dünnen, amalgamirten Blechs war die Potentialdifferenz des Elements 1,327 Volt, bei dickem, amalgamirtem Blech 1,312 Volt.

Bei Amalgamen mit geringerem Gehalt an Silber als 2 Proc. konnte ich einen Unterschied gegen reines Quecksilber in electromotorischer Hinsicht nicht wahrnehmen; selbst das Amalgam mit 2 Proc. Silber steht dem reinen Quecksilber sehr nahe und hat mit diesem das allmähliche Wachsen des Werthes E_u gemein. Auffallend war bei diesen Versuchen, auch bei denen mit dem reinen Metall, die Inconstanz der Potentialdifferenzen. Nur bei Anwendung amalgamirten Silbers schien die electromotorische Kraft des Elements einigermassen definirt zu sein.

Discussion.

Bevor ich die allgemeinen Beziehungen, die sich aus den Versuchen ergeben, hervorhebe, will ich das Verhalten der Amalgame besprechen, wie es sich aus dem Verlaufe der Curven ergibt. Man kann sich die Versuche, welche durch die Curven repräsentirt werden, so angestellt denken, dass in das reine Quecksilber des Elements $Zn|ZnSO_4|Hg$ die auf der Abscissenaxe verzeichneten Mengen an Metall eingetragen und die correspondirenden Potentialdifferenzen gemessen wurden.

Die Curve der Zinkamalgame zeigt, dass ausserordentlich geringe Mengen des Metalls das electromotorische Verhalten von Quecksilber bedeutend zu ändern vermögen. So drücken $0{,}0_3 15$ Proc. Zink die electromotorische Kraft des

Elements $Zn|ZnSO_4|Hg$ von 1,33 auf 0,16 Volt herab. Die Differenz von 1,17 Volt entspricht der Potentialdifferenz Amalgam $|Hg + Hg|ZnSO_4 + ZnSO_4|$ Amalgam; um diese beträchtliche Grösse wird also die Stellung von Quecksilber in der galvanischen Spannungsreihe für Zinksulfatlösung durch eine Spur von Zink geändert. — Hockin und Taylor fangen ihre Versuche an, bei denen sie die gleichmässige Vertheilung des zur Verdünnung benutzten Quecksilbers allerdings nicht für jeden Versuch controlirten, mit einem Amalgam von $0,0_35$ Proc. Gehalt an Zink und gehen bis auf 1 Theil Zink zu 23,6 Millionen Theilen Quecksilber. Bei einem Verhältniss der beiden Metalle von 1 : 7,5 Millionen ist nach ihrer Angabe die electrische Differenz gegen reines Quecksilber im ersten Moment noch 0,54 Volt. Obwohl ich nur flüssige Amalgame mit einem Gehalt von höchstens 2 Proc. an Zink untersuchte, so macht doch der ganze Verlauf der Curve sehr wahrscheinlich, dass auch die festen Amalgame sich fast wie reines Zink verhalten; dies wird bestätigt durch Versuche von Crova[1]), der im Daniell'schen Element das Zink durch Zinkamalgame ersetzte, welche abwärts bis zu 0,8 Proc. Zink enthielten, ohne eine Aenderung der electromotorischen Kraft nachweisen zu können.

Die Cadmiumcurve hat einen ähnlichen Charakter wie die eben besprochene. Nur vermögen geringe Spuren des Metalls die Stellung von Quecksilber in der Spannungsreihe nicht so bedeutend zu ändern wie Spuren von Zink. Da hier die zu messenden Potentialdifferenzen bis zu ganz geringhaltigen Amalgamen recht constant waren, so konnte ich einige Messungen für letztere vornehmen. Mit den Versuchen von Hockin und Taylor stimmen die meinigen bis zu einem Amalgam 1 Theil Cd zu 400 000 Theilen Quecksilber so gut überein, als sich bei derartigen Messungen erwarten lässt. Von diesem Amalgame an wachsen meine Werthe der Potentialdifferenzen rascher; der letzte von mir gegebene Werth stimmt wieder besser. Amalgamirtes Cadmium ist nach meinen wie nach allen übrigen vorliegenden Beobach-

1) Crova, l. c.

tungen electronegativer, als das reine Metall. Die Resultate der Versuche mit amalgamirtem Cadmium stimmen wohl deshalb so gut überein, weil der letzte Theil der Cadmiumcurve gegen die Abscissenaxe geneigt ist. Secundäre Einflüsse können hier die wirkliche Erscheinung nicht so leicht verdecken, als dies z. B. bei den Versuchen mit Zinn und Blei der Fall ist. Auch bei den Versuchen mit Cadmium spricht der Verlauf der Curve jedenfalls nicht dagegen, dass die reicheren flüssigen und festen Amalgame sich ähnlich verhalten, wie das amalgamirte Metall. In der That fand Gaugain[1]) solche Amalgame immer electronegativer als reines Cadmium.

Versuche, die Hockin und Taylor mit festen Amalgamen mehrerer Metalle anstellten, gaben ganz unregelmässige Resultate; jedenfalls schloss ihre Herstellungsmethode, Eingiessen von Quecksilber in die geschmolzenen Metalle, eine Oxydation des Quecksilbers nicht aus.

Die Zinncurve ist die unregelmässigste von allen; bei den Versuchen mit diesen Amalgamen bemerkte ich schon, dass die Potentialdifferenzen in den meisten Fällen inconstant waren; in einem grossen Theile ihres Verlaufs ist die Curve der Abscissenaxe nahezu parallel, und für das reine Metall fand ich sogar ein geringes Ansteigen der Potentialdifferenz im Vergleich zum amalgamirten. Bei allen anderen Metallen war das amalgamirte negativer als das reine Metall; der oben erwähnte Versuch mit reinem und amalgamirtem Zinn in Zinksulfatlösung dürfte den Beweis liefern, dass hier secundäre Aenderungen stattfanden.

Auch bei anderen Metallen ist von Henrici[2]) beobachtet worden, dass kurze Zeit nach dem Eintauchen in einen Electrolyten sich das electromotorische Verhalten ändern kann.

Die Pb-Curve läuft der aus den Versuchen mit Zinn ermittelten auf ein grosses Stück nahezu parallel; beide Metalle haben, wenn sie amalgamirt sind, wie sich auch aus

---

1) Gaugain, l. c.
2) Henrici, Pogg. Ann. 58. p. 378. 1843.

anderen vorliegenden Versuchen ergibt, fast die gleiche electrische Differenz gegen Zinksulfatlösung. Das zweimalige Durchkreuzen beider Curven ist wohl der den Beobachtungen infolge der Inconstanz der Potentialdifferenzen anhaftenden Unsicherheit zuzuschreiben.

Ganz anders wie die bisher besprochenen Metalle verhält sich das Silber. Ein zweiprocentiges Amalgam und selbst das amalgamirte Metall unterscheiden sich fast nicht von reinem Quecksilber. Für das reine Metall fand ich so schwankende Werthe der Potentialdifferenzen, dass auch hier secundäre Processe mitzuwirken schienen. Bei der Beurtheilung des Verhaltens der Silberamalgame ist jedenfalls auf diesen Werth kein zu grosses Gewicht zu legen. Für geringhaltige Amalgame konnte ich einen Unterschied gegen reines Quecksilber nicht feststellen, wie ich schon oben erwähnte.

Wir sehen hier an zwei Fällen, bei Zinn und Silber, dass die Potentialdifferenzen der reinen Metalle gegen einen Electrolyten manchmal nicht scharf gemessen werden können. Bei den amalgamirten Metallen trifft dies nicht zu, da das Amalgamiren gerade die Oberfläche der Metalle mechanisch homogener und chemisch weniger reactionsfähig macht. Die einander oft entgegengesetzten Behauptungen verschiedener Beobachter über die Wirkung der Amalgamirung auf die electromotorischen Eigenschaften lassen sich in Einklang bringen, wenn man berücksichtigt, dass bei den verschiedenen Versuchen die Zeit, welche von der Zusammensetzung der Elemente bis zur Messung verlief, jedenfalls nicht dieselbe war.

Man hat öfters versucht, eine Erklärung der scheinbar anomalen Thatsache zu finden, dass bei der Amalgamirung ein Metall durch das negative Quecksilber noch electropositiver werden kann, als es vorher war.

Versuche von Robb[1]) zeigen nun für Zink, von dem man gewöhnlich annimmt, dass es durch Amalgamiren electropositiver werde, folgendes Verhalten. Reines Zink (galvanisch

1) Robb, Wied. Ann. **20.** p. 798. 1883.

niedergeschlagen) zeigt sich in säurefreier Zinksulfatlösung electromotorisch absolut gleich galvanisch niedergeschlagenem und dann amalgamirtem Zink. Nur wenn freie Säure vorhanden ist, ist das amalgamirte Zink scheinbar positiver als das reine.

Lippmann[1]) macht ferner aus theoretischen Gründen darauf aufmerksam, dass ohne secundäre Wirkung das amalgamirte Metall nicht electropositiver sein könne als das reine.

Aus alledem und meinen eigenen Versuchen geht also mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass bei Vermeidung aller secundären Einwirkungen ein Metall durch Amalgamirung entweder seine Stellung gar nicht oder nach der negativen Seite der galvanischen Spannungsreihe für die betreffende Flüssigkeit hin ändert.

Vergleicht man die erhaltenen Curven mit einander, so ergeben sich folgende Resultate, welche die Schlüsse, die Hockin und Taylor aus ihren Versuchen gezogen haben, bestätigen.

Je electropositiver ein Metall ist, desto mehr vermag eine sehr geringe Menge desselben, in einem grossen Ueberschuss von Quecksilber gleichmässig vertheilt, die Stellung von letzterem in der galvanischen Spannungsreihe nach der positiven Seite hin zu verändern.

Bei weiterem Zusatz von Metall dagegen ändert sich das electromotorische Verhalten des Amalgams nicht mehr wesentlich und ist annähernd das gleiche, wie das des amalgamirten Metalls.

Es ist in diesem Falle, wenn der Vergleich erlaubt ist, das Maximum der Polarisation des Quecksilbers durch das betreffende Metall schon nahezu erreicht.

Das electronegative Metall Silber scheint, in irgend einem Verhältniss mit Quecksilber legirt, sich electromotorisch wie reines Quecksilber zu verhalten.

Aus meinen Versuchen ergibt sich für die untersuchten

---

1) Lippmann, Journ. de phys. (2) 3. p. 388. 1884.

Metalle folgende Aufeinanderfolge in der Spannungsreihe für Zinksulfatlösung:

$$+ \text{Zn Cd Pb Sn Ag Hg} -.$$

Ich will noch bemerken, dass aus Versuchen von Hankel[1]) sich folgende Volta'sche Spannungsreihe ergibt:

$$+ \text{Zn Cd Pb Sn Hg Ag} -.$$

Phys. Inst. der Univ. Strassburg.

1) Siehe Wüllner, Lehrb. d. Experimentalphys. 4. p. 459. 4. Aufl.

VITA.

Ich, Stephan August Lindeck, Sohn des Finanzraths Stephan Lindeck zu Darmstadt, bin den 16. October 1864 zu Alsfeld (Grossherzogthum Hessen) geboren. Dem Ludwig-Georg-Gymnasium zu Darmstadt gehörte ich von 1875 bis Herbst 1882 an. Nach bestandener Reifeprüfung genügte ich bis 1883 meiner Militärpflicht und studirte sodann zwei Semester auf der technischen Hochschule zu Darmstadt Mathematik und Naturwissenschaften. Von Herbst 1884 bis dahin 1887 war ich in Strassburg immatriculirt.

Vorlesungen hörte ich daselbst bei den Herren Christoffel, Cohn, Fittig, Kundt, Reye, Roth, Schering, Stenger. Ihnen allen spreche ich meinen besten Dank aus, besonders aber Hrn. Prof. Kundt für die mir bei Ausführung dieser Arbeit freundlich gewährte Unterstützung.

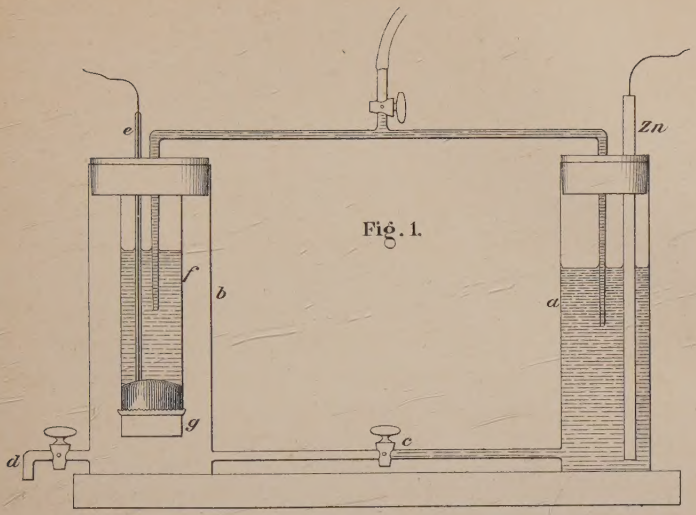
e
Zn
f
b
a
g
c
d

Fig. 1.

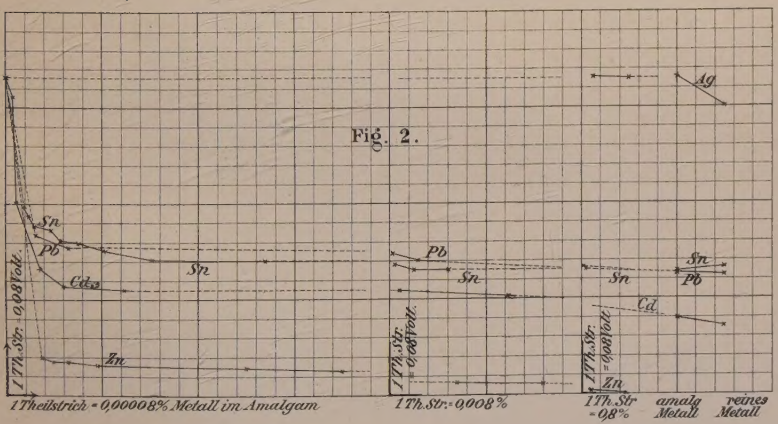
Ag
Sn
Pb
Sn
Cd
Zn
Pb
Sn
Sn
Sn
Pb
Cd
Zn
1 Th. Str. = 0,08 Volt.
1 Th. Str. = 0,08 Volt.
1 Th. Str. = 0,08 Volt.
1 Theilstrich = 0,00008% Metall im Amalgam
1 Th. Str. = 0,008%
1 Th. Str = 0,8%
amalg Metall
reines Metall

Fig. 2.